



Ini Inv, 6: a4 (2011)

Técnicas de análisis para el estudio de nanocompuestos de matriz polimérica

Cristina Fernández-Barranco¹, M. Dolores La Rubia García¹, África Yebra-Rodríguez²

¹*Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, 23071, Jaén.*

²*Departamento de Geología. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, 23071, Jaén.*

cfb00002@estudiante.ujaen.es

Resumen

Este artículo trata de dar una visión general sobre qué son, cómo se obtienen y cómo se pueden estudiar de forma más efectiva, los nanocompuestos de matriz polimérica con refuerzo inorgánico. Así, se hará una breve descripción y clasificación de los mismos teniendo en cuenta que a la hora de fabricarlos en un laboratorio se deben de conocer perfectamente los materiales de partida (tanto el polímero como el refuerzo) y de este modo encontrar el proceso óptimo, con el cual se obtenga la mejor dispersión de las nanopartículas en la matriz. Una vez definido el proceso de fabricación más efectivo, hay que estudiar el nanocompuesto y obtener de él la mayor información posible, con la cual se pueda explicar el por qué de la variación de propiedades, entre los materiales por separado y combinados formando un nanocompuesto. Por ello, se seleccionan y citan algunos de los ensayos más destacables para estudiar este tipo de materiales desde el punto de vista de su comportamiento mecánico, de su estabilidad térmica y, finalmente, de su modificación de propiedades cristalográficas, para poder compararlos con los polímeros vírgenes utilizados como matriz.

INTRODUCCIÓN

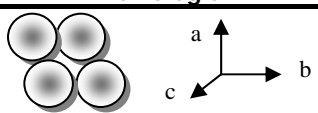
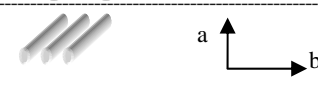

La nanotecnología aparece alrededor de 1860 con los primeros estudios sobre partículas coloidales, las cuales presentan un tamaño que oscila entre uno y mil nanómetros. Así, los científicos empezaron a estudiar materiales en el rango de los nanómetros. Pero fue hace unos 80 años cuando los investigadores empezaron a interesarse por la nanoescala, pues intuían que en ella estaba el por qué del comportamiento y de las propiedades de la escala real. Además, se predecía que las propiedades de los materiales a los que se les introducían nanopartículas diferían bastante de las de los materiales vírgenes. Los estudios se centraban, principalmente, en introducir nanopartículas a modo de refuerzo en diferentes matrices y observar su comportamiento. En consecuencia, la preparación y estudio de las nanopartículas y de los nanocompuestos comenzó a ser un área muy activa de investigación (Ke y Stroeve, 2005, *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier), pues se mejoraban propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas haciéndolos así muy versátiles. El mejor ejemplo de estos materiales se encuentra en la industria automovilística; fue Toyota en 1980 el que patentó su híbrido de matriz polimérica con refuerzo inorgánico, la poliamida 6-montmorillonita (Okada et al., 1987, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 28: 447-448), material que sigue siendo aún utilizado en sus diseños.

El mayor problema que presentan este tipo de materiales compuestos es conseguir una óptima dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, ya que según la dispersión hallada en el híbrido la morfología variará y con ello, sus propiedades. Los nanocompuestos de matriz polimérica y refuerzo inorgánico se clasifican en los siguientes grupos:

- Una dimensión nanométrica, 1ND: en los nanocompuestos 1ND las nanopartículas presentan morfología fibrosa.
- Dos dimensiones nanométricas, 2ND: en los nanocompuestos 2ND las nanopartículas presentan una morfología laminar.
- Tres dimensiones nanométricas, 3ND: en los nanocompuestos 3ND las nanopartículas presentan una morfología esférica. (Ke y Stroeve, 2005, *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier).

De forma representativa, estos tres grupos se recogen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Definición de las nanopartículas usadas como refuerzo en función del número de dimensiones nanométricas en su morfología. (Modificada de Ruiz-Hitzky y Van Meerbeek, 2006, *Handbook of Clay Science. Chapter 10.3: Clay mineral-and organoclay-polymer nanocomposite*. Elsevier).

Dimensión	Tamaño	Morfología	Ejemplos
3ND	a,b,c: 1-100nm		Partículas de sílice Carbono Fullerenos Alófanos
2ND	a,b: 1-100nm c>100nm		Nanocables metálicos (hilos) Nanofibras (sepiolita) Nanotubos(carbono)
1ND	a,b>100nm c:1-100nm		Esmectitas y caolinitas Hidróxidos de doble capa (LDH)

Esta clasificación se usa para describir cómo se colocan las nanopartículas, aunque la morfología de las mismas dentro del nanocompuesto pueda ser ordenada, al azar o formando agregados. Del mismo modo, la distribución variará pudiendo ser homogénea, heterogénea o agregada. Todo esto ha de tenerse en cuenta cuando se diseña un nanocompuesto, pues la distribución espacial y por tanto las propiedades técnicas dependerán en gran medida de ello. (Ke y Stroeve, 2005; *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier).

OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Las formas más comunes de procesar materiales poliméricos termoplásticos aptos para la obtención de nanocompuestos de matriz polimérica, como el polipropileno(PP), la poliamida(PA) o el politereftalato de etileno (PET), son la extrusión y la inyección, ya que en ambos procesos se alcanzan temperaturas suficientes como para fundir el polímero y que éste adquiera la forma de un molde (inyección) o la forma de un cabezal (extrusión) (Gomez Antón y Gil Bercero, 1998, *Los plásticos y el tratamiento de sus residuos*. Aula abierta.). Para producir nanocompuestos a partir de termoplásticos y materiales inorgánicos, como sales o arcillas, la matriz se extrusiona a una temperatura y velocidad de husillo dada, donde se obtengan las fases cristalinas más estables. De este proceso se obtiene una granza homogénea que se inyecta en moldes de placas de diferentes tamaños y espesores o en forma de probetas normalizadas, de acuerdo con el posterior uso o tratamiento al que será sometido el material.

La optimización de los parámetros de extrusión (como la temperatura, la velocidad del husillo y de la alimentación, etc.) es de vital importancia para conseguir en el nanocompuesto una exfoliación adecuada de las nanopartículas en la matriz que mejore las propiedades, tal y como se pretende; pues se persigue comparar el material polimérico virgen, que forma la matriz, con el nanocompuesto, para así averiguar qué propiedades se mejoran. (Ruiz-Hitzky y Van Meerbeek, 2006, *Handbook of Clay Science. Chapter 10.3: Clay mineral-and organoclay-polymer nanocomposite*. Elsevier). Según algunos autores se debe adicionar a la matriz una cantidad inferior al 10% en peso de nanopartículas inorgánicas, y a poder ser en torno al 5%. (Choudalakis y Gotsis, 2009, *Eur. Polym. J.*, 45:967-984 y Rao y Pochan, 2007, *Macromolecules*, 40:290-296) Esta cantidad debe de ser suficiente para mejorar o dar lugar a nuevas propiedades sin sacrificar las propiedades de origen del polímero.

TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

Es aconsejable realizar los análisis a una misma tirada de extrusión e inyección, es decir, una granza de nanocompuesto será inyectada en probetas específicas, las cuales se verán sometidas a todos y cada uno de los análisis escogidos. En los casos que sea posible se realizarán todos los ensayos a una única probeta, comenzando por los ensayos no destructivos.

Ensayos de comportamiento mecánico

Todo material sintetizado en un laboratorio ha de tener una posterior aplicación industrial. Para hacer óptimo un nanocompuesto de matriz polimérica y refuerzo inorgánico para un uso concreto, éste debe cumplir una serie de expectativas, que en conjunto hagan que el material sea el más idóneo para dicha aplicación. De este modo, en un laboratorio de propiedades mecánicas se podrá someter el nanocompuesto a multitud de ensayos normalizados, para hacer las comprobaciones pertinentes. Estos ensayos, mayoritariamente destructivos buscan el objetivo de conocer cómo se comporta el material bajo esfuerzos externos de diferente naturaleza (cargas longitudinales, transversales, de torsión, etc.). Entre todos los ensayos de carácter mecánico que existen (de tracción, de torsión, a compresión, a fatiga, de dureza, etc.) es el ensayo de tracción del que se obtiene más y mejor información, ya que con los datos que aporta se puede caracterizar mecánicamente un material; además es un método rápido y sencillo de implementar (Beer, Johnston y DeWolf, 2001. *Mecánica de materiales*. McGraw-Hill).

En el ensayo de tracción la probeta se somete a una carga axial de valor ascendente con el objetivo de alargarla hasta su rotura. El registro de los datos de fuerzas aplicadas y alargamientos registrados permite obtener la curva esfuerzo-deformación (σ - ϵ), teniendo en cuenta la sección inicial de la probeta a ensayar. De la misma se obtendrán parámetros como la resistencia a la tracción, la tensión y deformación en el punto de fluencia, el límite elástico, la estricción, la elongación máxima y el módulo de Young entre otros, que permiten caracterizar mecánicamente el material.. (UNE-EN ISO 527-1, UNE-EN ISO 527-2 y Beer, Johnston y DeWolf, 2001, *Mecánica de materiales*. McGraw-Hill).

Un ejemplo de la información que se puede obtener a partir de este ensayo, se observa en la **Figura 1**, en donde se representan las gráficas σ - ϵ de dos muestras. Una de ellas corresponde a un polímero virgen, poliamida 66, (PA66-0) y

la otra a un nanocompuesto de matriz polimérica, de poliamida 66, con un 5% de refuerzo de nanopartículas de arcilla (PA66-5).

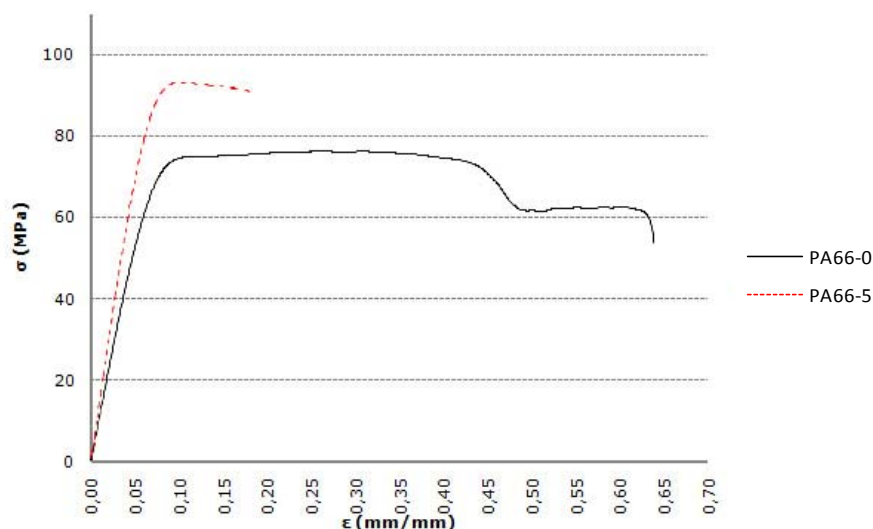


Figura 1. Gráficas σ - ϵ para poliamida virgen y reforzada a partir de un ensayo de tracción normalizado (Máquina de Ensayos Universal MTS InsightTM).

En la **Figura 1**, se puede observar que para ambas muestras las gráficas son muy diferentes, pues una presenta una tendencia típica de materiales dúctiles (PA66-0), mientras que la otra tiene un comportamiento más frágil (PA66-5). La muestra de comportamiento dúctil, PA66-0, presenta una gran deformación comparada con la PA66-5, antes de llegar a la rotura. Por el contrario, la muestra PA66-5 tiene una tendencia más frágil, dado que rompe sin apenas sufrir deformación comparada con la PA66-0, pero presentando una mayor resistencia a la tracción. Con este ejemplo, se puede ver como las nanopartículas han influido en el comportamiento mecánico del plástico haciendo que disminuya su fluencia y aumente su resistencia.

Tras realizar los ensayos de tracción a las probetas, un estudio de la zona de fractura de estos materiales mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) aportaría gran cantidad de información complementaria a la obtenida previamente en el análisis. Debido a que son materiales compuestos y dado que las nanopartículas pueden presentar cierta aleatoriedad de dispersión en la matriz, la sección de rotura puede no ser homogénea y aunque los valores obtenidos del ensayo sean típicos de roturas dúctiles o frágiles, la microscopía nos ayudará a descifrar si la suposición de rotura dúctil o frágil elegida es la correcta. (Díaz, Landa y Otero-Díaz, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 11: Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM)*. CSIC. y Beer, Johnston y DeWolf, 2001. *Mecánica de materiales*. McGraw-Hill).

Análisis de estabilidad térmica

Para conocer la estabilidad térmica que presenta una sustancia hay que someterla a un análisis térmico. En éste, se le medirá a la muestra una propiedad física determinada en función de la variación de temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Así, este tipo de técnicas se

convierten en una estrategia importante en el ámbito de la investigación de nanocompuestos, debido al tipo de información que aportan. Son muchas las técnicas térmicas empleadas en la investigación de materiales, pero al trabajar con nanocompuestos, en los que lo interesante es averiguar la dispersión, el cambio de fases producido (si éste fuera polimórfico) o, simplemente, la variación de propiedades existente entre los materiales con y sin refuerzo, la búsqueda de propiedades térmicas se puede reducir a dos análisis, que aportan gran cantidad de información: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico gravimétrico o termogravimetría (TGA) (Sastre y Ferreira, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 7: Análisis térmico*. CSIC).

Ambos análisis requieren unos preparativos previos. La cantidad de muestra necesaria para estos ensayos destructivos oscila entre los 15 y los 25 miligramos, aunque en todos los casos se deberá pesar, aproximadamente, la misma cantidad. La selección de los portamuestras también es un factor importante a tener en cuenta, ya que dependiendo de la matriz seleccionada el equipo alcanzará una u otra temperatura: un valor superior a la de fusión del material. Por ser, en la mayor parte, materiales de bajo punto de fusión, las cápsulas utilizadas podrán ser de aluminio. En los casos que sea posible, los nanocompuestos deben ser analizados antes y después de ser inyectados. Es decir, realizar un análisis a la granza y otro al nanocompuesto inyectado en cualquiera de las formas que se citan anteriormente. De este modo, se podrá comprobar si existe variabilidad térmica antes y después de la inyección, obteniendo la influencia de la inyección en la estabilidad térmica del material.

En cuanto al análisis de DSC se puede decir que la muestra debe presentarse lo más compactada posible, en un único trozo a poder ser; ya que en este ensayo se puede obtener información sobre la cristalinidad y los cambios de fase y éstos pueden ser alterados si la muestra se encuentra troceada. El rango de temperaturas al que se verá sometida la muestra será ascendente hasta un límite superior, determinado previamente, en el cual empezará a descender la temperatura hasta la inicial, obteniéndose información del calentamiento y del enfriamiento. También quedará definida en el método la velocidad (constante) requerida en ambos procesos. Este ensayo se basa en comparar la muestra con una referencia, generalmente una cápsula vacía, y recoger las diferencias entre la muestra y el vacío. Estas diferencias serán los procesos exotérmicos o endotérmicos que se producen en el nanocompuesto. Todos ellos quedarán registrados en un termograma, una gráfica en la que el eje de ordenadas será la potencia suministrada y el eje de abscisas será la temperatura o el tiempo, según se desee. Los procesos endotérmicos, en los que se absorbe calor, aparecen como un mínimo en el gráfico y dan información, por ejemplo, de un cambio de fase. Por el contrario, los procesos exotérmicos, en los que se desprende calor, aparecen como un máximo en la gráfica y aportan información sobre la temperatura de transición vítrea (T_g , una característica esencial de los polímeros) y los cambios de fases cristalinas producidos en la muestra a lo largo de todo el ensayo, entre otros procesos. Estos dos últimos parámetros son muy útiles para comparar los materiales con y sin refuerzo; por ejemplo, obteniendo cómo se modifica la T_g al reforzar el material con nanopartículas inorgánicas. (Sastre y Ferreira, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 7: Análisis térmico*. CSIC. y Yebra-Rodríguez et al., 2009, *Mater. Lett.* 63: 1159-1161).

En la **Figura 2** se pueden observar los termogramas procedentes del análisis DSC de dos muestras poliméricas: una de poliamida 66 virgen (PA66-0) y otra de poliamida 66 con un 5% en peso de nanopartículas de arcilla (PA66-5).

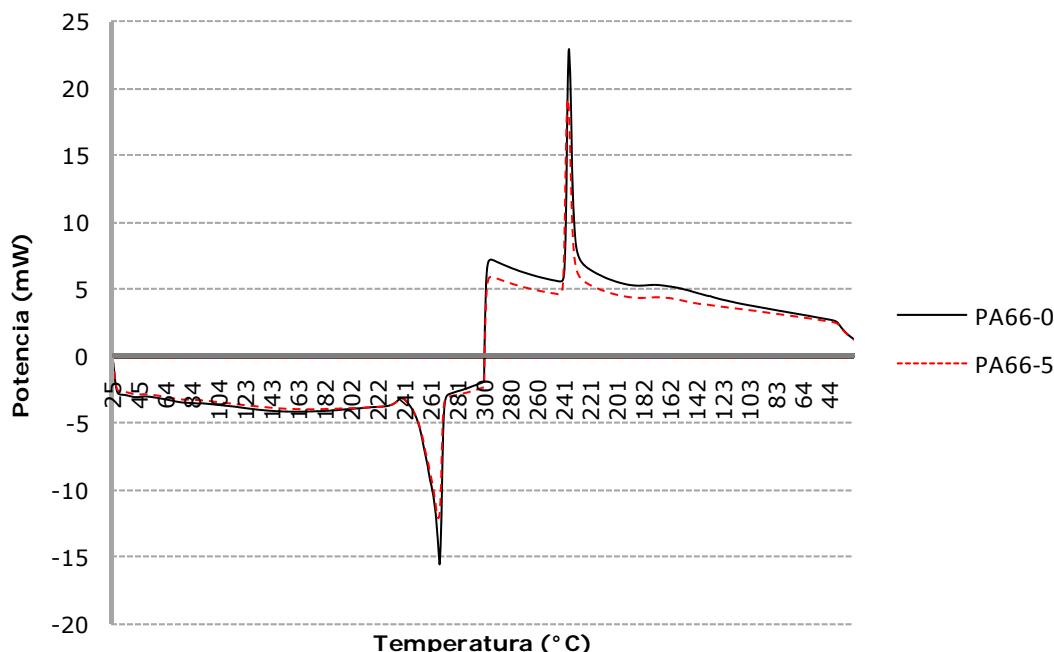


Figura 2. Termogramas potencia-temperatura para diferentes nanocompuestos (DSC 822e, Mettler Toledo).

El cambio de fase del material se produce de forma endotérmica a unos 260°C en la etapa del calentamiento. Además en este punto la muestra PA66-0 presenta un carácter más endotérmico que la PA66-5, es decir, su proceso desprende más calor. Otro pico significativo aparece a una temperatura aproximada de 230°C en la etapa del enfriamiento. Es en este punto donde se produce la recristalización del material (proceso exotérmico). Se puede predecir que las nanopartículas de arcilla producen que la recristalización del polímero sea menos exotérmica cuando éste se encuentra en forma de matriz polimérica en un nanocompuesto.

Para el análisis TGA la muestra debe presentarse lo más troceada posible, ya que lo que se determina en este ensayo es la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura, por lo tanto estar más triturada favorece el proceso. A diferencia del DSC, lo interesante de este ensayo es únicamente el calentamiento, también a velocidad controlada, pues el nanocompuesto se elevará a una temperatura tal que la descomposición del mismo sea completa. La velocidad de calentamiento en este tipo de ensayos es muy importante, todas las muestras deben ser analizadas con la misma velocidad, pues si ésta varía también lo hace la rapidez de la pérdida de masa y, en consecuencia, los ensayos realizados a diferentes muestras no se podrían comparar. Existen varios tipos de análisis térmicos gravimétricos, pero de todos ellos, se ha seleccionado como más interesante el dinámico, en el cual la muestra se calienta en una atmósfera determinada con una rampa de temperatura controlada. La curva obtenida representa la variación de la masa (eje de ordenadas) respecto de la temperatura o del tiempo (eje de abscisas) suministrando información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los intermedios (que puedan formarse durante el análisis) y del residuo final. En la investigación de nanocompuestos es muy interesante conocer la variabilidad de la estabilidad térmica existente entre los polímeros vírgenes y los que contienen refuerzo inorgánico, pues proporciona información acerca de la capacidad del material de mantener sus propiedades, interconectando dos variables: la temperatura y la adición de nanopartículas,

siempre y cuando el análisis se lleve a cabo en idénticas condiciones. (Sastre y Ferreira, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 7: Análisis térmico*. CSIC).

Análisis de las fases cristalinas

En la investigación de los nanocompuestos se pueden utilizar muchos tipos de técnicas, además de las citadas anteriormente (mecánicas y térmicas), que estudian diferentes propiedades de la materia. Pero si realmente se desea conocer la organización interna de un material, es necesario conocer sus propiedades cristalográficas. Para esto, las técnicas más importantes son las de difracción de Rayos X, más concretamente la difracción de rayos X usando método de polvo y la termodifracción de Rayos X.

La técnica de difracción de Rayos X proporciona información acerca de la distribución de los planos cristalográficos en una muestra sólida. Por ello los nanocompuestos serán analizados tras ser inyectados en forma de placa, de probeta de tracción, etc. Es necesario obtener la información suficiente de este análisis y saber interpretarla correctamente para determinar la cristalinidad que presenta el nanocompuesto. El mayor problema que presenta esta técnica lo da la propia muestra, ya que las matrices poliméricas de los nanocompuestos suelen ser semicristalinos o incluso amorfos. Este último caso hace la técnica inapropiada para obtener información útil.

En cuanto a la termodifracción de Rayos X, en ésta además de bombardear la muestra con un haz de Rayos X que produzcan una difracción y aparezcan las caras más representativas en un espectro de picos, el nanocompuesto se ve sometido a rampas de calentamiento. De este modo, además de ver las formas cristalinas que presenta el material se puede, a la vez, comprobar cómo varían dichas formas por la acción de la temperatura, algo muy útil sobre todo en materiales polimórficos, como la poliamida, que presenta diferentes fases cristalinas, que cambian en la muestra cuando se eleva su temperatura.

Con ambas técnicas, se podrán analizar nanocompuestos para compararlos con patrones de los plásticos sin refuerzo y averiguar así la variabilidad producida en la cristalinidad de la matriz debido a las nanopartículas introducidas. (Mascarós, 2003, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Capítulo 10: Difracción de Rayos X*. CSIC, Yebra-Rodríguez et al., 2009, *Mater. Lett.* 63: 1159-1161. y Yebra-Rodríguez et al., 2009, *Appl. Clay Sci.* 43: 91-97).